

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003082345 A**

(43) Date of publication of application: 19.03.03

(51) Int. Cl.
C09K 11/64
C01F 17/00
C09K 11/00
C09K 11/08
H01J 11/02

(21) Application number: 2001276302

(22) Date of filing: 12.09.01

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **SUGIMOTO KAZUHIKO**
OTANI MITSUHIRO
KAWAMURA HIROYUKI
AOKI MASAKI
HIBINO JUNICHI

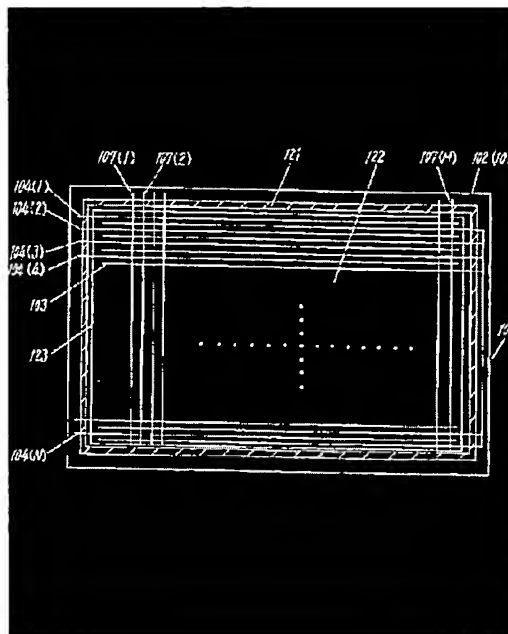
(54) **PLASMA DISPLAY DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the adsorption of water on the surface of a blue phosphor to thereby prevent the deterioration of luminance and the change in chromaticity of the phosphor and improve the discharge characteristics thereof.

SOLUTION: In a plasma display device, the oxygen deficiency near the Ba-containing layer (Ba-O layer) of a blue phosphor is eliminated by using a phosphor, having a part of the divalent Eu ions substituted by trivalent Eu ions in the blue phosphor, to control the adsorption of water on the surface of the blue phosphor to thereby prevent the deterioration of luminance and the change in chromaticity of the phosphor and improve the discharge characteristics thereof.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (1/10/70)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-82345
(P2003-82345A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 G 0 7 6
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	B 4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	Z 5 C 0 4 0
11/08		11/08	B
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-276302(P2001-276302)

(22) 出願日 平成13年9月12日 (2001.9.12)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 杉本 和彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大谷 光弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

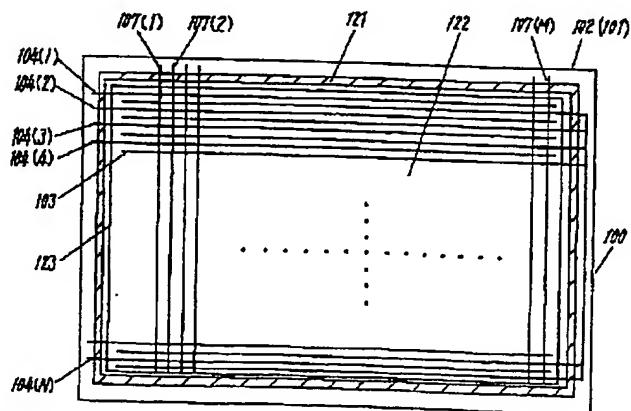
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置

(57) 【要約】

【課題】 青色蛍光体表面への水の吸着をおさえ、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行うことを目的とする。

【解決手段】 プラズマディスプレイ装置において、青色蛍光体中の2価のEu²⁺イオンの一部を3価のEu³⁺イオンで置換した蛍光体を用いることにより、青色蛍光体のBa原子を含有する層(Ba-O層)近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行うものである。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体を有し、当該青色蛍光体は、2 価の Eu イオンの一部を 3 価の Eu イオンで置換された $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物で構成したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 2】 紫外線により励起されて可視光を発光する $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の結晶構造からなる青色蛍光体であって、当該蛍光体を構成する 2 価の Eu イオンの一部を 3 価にしたことを特徴とする蛍光体。

【請求項 3】 3 価の Eu イオン量が 0.1%~15% であることを特徴とする請求項 2 記載の蛍光体。

【請求項 4】 2 価の Eu イオンを母体に持つ $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体を酸化雰囲気中で焼成して、2 価の Eu イオンの一部を 3 価にすることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 2 価の Eu イオンを母体に持つ $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体粉末を有機溶剤の溶液中で、Al、La、Si の元素を含有するアルコキシド、アセチルアセトンあるいは有機シランと共に混合して加水分解させた後、酸化雰囲気中で焼成することにより、2 価の Eu イオンの一部を 3 価にしなが青色蛍光体の表面に Al、La、Si の酸化物あるいはフッ化物を形成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 6】 2 価の Eu イオンを母体に持つ $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体を酸化雰囲気中で焼成する工程において、酸化雰囲気が酸素、酸素-窒素またはオゾン-窒素で、焼成温度が 350℃~900℃であることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は例えば、テレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関し、特にその蛍光体層を構成する蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下 PDP という）を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】 PDP によるプラズマディスプレイ装置

は、いわゆる 3 原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には 3 原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子は PDP の放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0004】 上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、緑色を発光する $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、蛍光体ハンドブック P219、225 オーム社参照）。この焼成により得られた蛍光体粒子は、粉碎してふるいわけ（赤、緑の平均粒径：2μm~5μm、青の平均粒径：3μm~10μm）を行ってから使用している。

【0005】 蛍光体粒子を粉碎、ふるいわけ（分級）する理由は、一般に PDP に蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）方がよりきれいな塗布面が得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。理論的にはプラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられるからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、蛍光体粒子の粒径を小さくすることで蛍光体の表面積が増大したり、蛍光体中の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの水や炭酸ガスあるいは、炭化水素系の有機物が付着しやすくなる。特に $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ や、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ のような 2 価の Eu イオンが発光中心となる青色蛍光体の場合、これらの結晶構造が層状構造を有しており（例えば、ディスプレイアンドイメージング 1999、Vol. 7、pp 225~234）、その層の中で Ba 原子を含有する層（Ba-O 層）近傍の酸素（O）に欠損が、粒径に関係なく存在しており粒径が小さくなるとその欠陥量がさらに増大するという課題を有している（例えば、応用物理、第 70 巻 第 3 号 2001 年 pp 310）。

【0007】 そのため、蛍光体の Ba-O 層の表面に空气中に存在する水が選択的に吸着してしまい、パネル製造工程中で水が大量にパネル内に放出され放電中に蛍光体や MgO と反応して輝度劣化や色度変化（色度変化に

よる色ずれや画面の焼き付け)あるいは駆動マージンの低下や放電電圧の上昇といった課題が発生する。

【0008】これらの課題を解決するために、従来Ba-O層の欠陥の修復することを目的に蛍光体表面に Al_2O_3 の結晶を全面にコーティングする方法が提案されている(例えば特開2001-55567号公報)。

【0009】しかしながら、全面にコートすることによって、紫外線の吸収が起こり、蛍光体の発光輝度が低下するという課題、およびコーティングしてもなお紫外線による輝度の低下という課題があった。

【0010】本発明は上記課題に鑑みなされたもので、青色蛍光体表面への水の吸着をおさえ、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行うことを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、青色蛍光体のBa原子を含有する層(Ba-O層)近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行うものである。

【0012】

【発明の実施の形態】まず、青色蛍光体のBa-O層近傍の酸素欠陥を無くすことによる作用効果について説明する。

【0013】PDPなどに用いられている蛍光体は、固相反応法や水溶液反応法等で作製されているが、粒子径が小さくなると欠陥が発生しやすくなる。特に固相反応では蛍光体を焼成後粉碎することで、多くの欠陥が生成することが知られている。また、パネルを駆動する時の放電によって生じる波長が147nmの紫外線によっても、蛍光体に欠陥が発生するということも知られている(例えば、電子情報通信学会 技術研究報告、EID99-94 2000年1月27日)。

【0014】特に青色蛍光体である $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ は、蛍光体自身、特にBa-O層に酸素欠陥を有していることも知られている(例えば、応用物理、第70巻第3号 2001年 PP310)。

【0015】図6は、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 青色蛍光体のBa-O層の構成を模式的に示した図である。

【0016】従来の青色蛍光体について、これらの欠陥が発生することそのものが、輝度劣化の原因であるとされてきた。すなわち、パネル駆動時に発生するイオンによる蛍光体の衝撃によってできる欠陥や、波長147nmの紫外線によってできる欠陥が劣化の原因であるとされてきた。

【0017】本発明らは、輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけでなく、Ba-O層近傍の酸素(O)欠陥に選択的に水や炭酸ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体が水と反応して輝度劣化や色ずれが起こる

ことを見出した。すなわち、青色蛍光体中のBa-O層近傍の酸素欠陥に水や炭酸ガスを吸着することによって、種々の劣化が起こるという知見を得た。

【0018】これらの知見に基づき、青色蛍光体のBa-O層近傍の酸素欠陥を低減させることで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作製工程やパネルの駆動時の青色蛍光体の劣化防止を行ったものである。

【0019】そして、Ba-O層近傍の酸素欠陥を低減させるために、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ あるいは $BaSrMgAl_{10}O_{17}:Eu$ の結晶構造を有する青色蛍光体中のBa元素と置換している2価のEuイオンの一部を3価のEuイオンで置換することで、Ba-O層近傍の酸素欠陥を低減させたものである。

【0020】ここで、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 中のEuの2価イオンの一部を3価のEuイオンで置換することの効果について説明すると、青色蛍光体である $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 中のEu(ユーロピウム)はBaの格子に入り、2価のプラスイオンとして存在している。その2価イオンの内の一部を3価のEuイオンで置換すると、プラスの電荷が結晶中に増大する。この+電荷を中和するために(電荷を補償するために)、Ba元素の近傍の酸素欠陥を一電荷を持つ酸素が埋めるため、結果としてBa-O層近傍の酸素欠陥が低減できるものと考えられる。

【0021】以下、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

【0022】まず、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化物原料をフラックスを用いた固相結法や、有機金属塩や硝酸塩を用い、これらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて、蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理する液相法や、あるいは蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する液体噴霧法等の蛍光体の製造方法があるが、いずれの方法で作製した蛍光体を用いても、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 中のEuの2価のイオンを3価のイオンでその一部を置換することによって、上述した作用効果が得られることが判明した。

【0023】ここで、蛍光体作製方法の一例として、青色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、 $BaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Al_2O_3 、 Eu_2O_3 等の炭酸化物や酸化物と、焼結促進剤としてのフラックス(AlF_3 、 $BaCl_2$)を少量加えて1400℃で2時間焼成した後、これを粉碎およびふるい分けを行い、次に1500℃で2時間還元性雰囲気(H_2 5%、 N_2)中で焼成し、再び粉碎とふるい分けを行い、蛍光体とする。

【0024】次に、この蛍光体を酸素(O_2)中、酸素(O_2)-窒素(H_2)中あるいはオゾン(O_3)-窒素(H_2)中の酸化雰囲気で350℃~900℃で焼成して、Eu2価の一部を3価にする。

【0025】水溶液から蛍光体を作製する場合（液相法）、蛍光体を構成する元素を含有する有機金属塩、例えばアルコキシドやアセチルアセトン、あるいは硝酸塩を水に溶解した後、加水分解して共沈物（水和物）を作製し、それを水熱合成（オートクレーブ中で結晶化）や、空气中で焼成、あるいは高温炉中に噴霧して得られた粉体を1500℃で2時間、還元性雰囲気（H₂5%、N₂）中で焼成し、粉碎とふるい分けする。

【0026】次に、これをO₂、O₂-N₂、O₃-N₂中で350℃～900℃で焼成して蛍光体とする。

【0027】なお、Eu²⁺に対するEu³⁺の量は、0.01%～15%が望ましい。置換量が0.01%以下では輝度劣化を防止する効果はなく、15%以上になると蛍光体の輝度の低下と、3価のEuによる赤色の蛍光が見られるため好ましくない。また、前記の2価のEuイオンの一部が3価になったことについては、CL（カソードルミネッセンス）の発光強度比（2価のEuイオンの青色発光である450nmと、3価のEuイオンの赤色発光である620nmの強度比）から測定した。

【0028】このように従来の青色蛍光体粉作製工程を用いて、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu結晶中のEuの2価イオンをEuの3価のイオンで一部置換することで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、水に対して強い（蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエージング工程あるいは、パネル駆動中に発生する水や炭酸ガスに耐久性を持つ）青色蛍光体を得られる。

【0029】そして、本発明に係るプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するPDPを備え、前記青色蛍光体層は、粒度分布のそろったBaMgAl₁₀O₁₇:Eu、またはBaSrMgAl₁₀O₁₇:Eu結晶中の2価のEuイオンの一部を3価のEuイオンで置換した青色蛍光体粒子から構成されていることを特徴とする。

【0030】BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、またはBaSrMgAl₁₀O₁₇:Euの2価のEuイオンの一部を3価のEuイオンで置換した青色蛍光体粒子の粒径は、0.05μm～3μmと小さく、粒度分布も良好である。また、蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であればさらに充填密度が向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加する。したがって、プラズマディスプレイ装置の輝度も向上すると共に、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

【0031】ここで、蛍光体粒子の平均粒径は、0.1μm～2.0μmの範囲がさらに好ましい。また粒度分布は最大粒径が平均値の4倍以下で最小値が平均値の1/4以上がさらに好ましい。蛍光体粒子において紫外線

が到達する領域は、粒子表面から数百nm程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が2.0μm以下になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率の高い状態に保たれる。また3.0μm以上であると、蛍光体の厚みが20μm以上必要となり、放電空間が十分確保できない。0.1μm以下であると、欠陥が生じやすく、輝度が向上しない。

【0032】また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の8～25倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ放電空間を十分に確保することができるので、プラズマディスプレイ装置における輝度を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が3μm以下であるとその効果は大きい（映像情報メディア学会IDY2000-317, PP32）。

【0033】ここで、プラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、2価のEuイオンの一部を3価のEuイオンで置換したBa_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_xあるいはBa_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_xで表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物におけるXの値は、0.03≤X≤0.20、0.1≤Y≤0.5であれば輝度が高く好ましい。

【0034】プラズマディスプレイ装置における赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、Y_{2-x}O₃:Eu_xあるいは(Y, Gd)_{1-x}BO₃:Eu_xで表される化合物を用いることができる。

【0035】ここで、赤色蛍光体の化合物におけるXの値は、0.05≤X≤0.20であれば、輝度および輝度劣化に対して優れた効果を発揮するため好ましい。

【0036】プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:Mn_xあるいはZn_{2-x}SiO₄:Mn_xで表される化合物を用いることができる。

【0037】ここで、上記緑色蛍光体の化合物におけるXの値は、0.01≤X≤0.10であることが、輝度および輝度劣化に対して優れた効果を発揮するため好ましい。

【0038】また、本発明に係るPDPの製造方法は、第1のパネルの基板上に、Ba_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_xあるいはBa_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_xの青色蛍光体の2価のEuの一部を3価のEuのイオンで置換した青色蛍光体粒子および赤色、緑色蛍光体粒子とバインダとからなるペーストを配設する配設工程と、当該第1のパネル上に配設されたペーストに含まれるバインダを焼失させる焼成工程と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設された第1のパネルと第2のパネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えることを特徴とする。これにより、輝度、および輝度劣化に優れたPDPを得ることができる。

【0039】また、本発明にかかる蛍光灯は、紫外線により励起されて可視光を発光する蛍光体層を有する蛍光灯であって、前記蛍光体層は、青色蛍光体中の2価のEuの一部を3価のEuで置換した蛍光体粒子を含んで構成されていることを特徴とする。このように構成することにより、蛍光体粒子自体が発光特性に優れ、輝度および輝度劣化に優れた効果を発揮する蛍光灯とすることができる。

【0040】以下、本発明の一実施の形態に係るプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

【0041】図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2はPDPの画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。この図1、図2を参照しながらPDPの構造について説明する。

【0042】図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極群107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極群107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121などからなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。

【0043】このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109、および蛍光体層110R、110G、および2価のEuイオンを3価のEuイオンで置換した蛍光体層110Bが配された背面パネルとを張り合わせ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスを封入することにより構成されている。

【0044】プラズマディスプレイ装置の表示駆動を行う場合は、図3に示すようにPDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続し、コントローラ152の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて、表示スキャン電極104とアドレス電極107に信号電圧を印加してその間でアドレス放電を行った後、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光

体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

【0045】次に、上述したPDP100について、その製造方法を図4および図5を参照しながら説明する。

【0046】■前面パネルの作製

前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103および表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している。）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層の表面にMgO保護層106を形成することによって作製する。

【0047】表示電極103および表示スキャン電極104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成する。

【0048】誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（例えば560℃で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約20μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えばPbO（70wt%）、B₂O₃（15wt%）、SiO₂（10wt%）、およびAl₂O₃（5wt%）と有機バインダ（α-ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物を使用する。

【0049】ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（例えば、グリセトリオレエート）を混入させてもよい。

【0050】MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）から成るものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約0.5μm）となるように形成する。

【0051】■背面パネルの作製

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによってM本のアドレス電極107を列方向に配列した状態で形成する。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して誘電体ガラス層108を形成し、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって、隔壁109を形成する。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

【0052】図4はPDP100の一部断面図である。同図に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値32インチ～50インチのHD-TVに合わせて130μm～240μm程度に規定される。

【0053】そして、隔壁109間の溝に、赤色(R)、緑色(G)、並びに $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ の2価のEuイオンの一部が3価のEuイオンで置換された青色(B)の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400~590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8~25倍程度に形成することが望ましい。

【0054】すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度(発光効率)を確保するため、蛍光体層は放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収することが必要で、蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みになると、蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると放電空間122の大きさを十分に確保できなくなる。

【0055】また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ、積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、さらに発光効率が高まる。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法、および青色蛍光体層に用いる2価のEuイオンが3価のEuイオンに置換された青色蛍光体粒子の製造法については後述する。

【0056】■パネル張り合わせによるPDPの作製
このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば450℃程度で10~20分間焼成して気密シール層121(図1)を形成することにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空(例えば、 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$)に排気した後、放電ガス(例えば、 $\text{He}-\text{Xe}$ 系、 $\text{Ne}-\text{Xe}$ 系の不活性ガス)を所定の圧力で封入することによってPDP100を作製する。

【0057】■蛍光体層の形成方法について
図5は蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッド230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッド230に加圧されて供給される。

【0058】ヘッド230にはインキ室230aおよびノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるように構成されている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため30μm以上とし、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のため隔壁109間の間隔W(約130μm~200μm)以下にすることが望ましく、通常30μm~130μmに設定している。

【0059】ヘッド230は、図示しないヘッド走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッド230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500~30000CPの範囲に保たれている。

【0060】なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッド230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0061】また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

【0062】蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500~30000センチポアズ(CP)となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤(0.1~5wt%)等を添加してもよい。

【0063】この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ 、または $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0064】緑色蛍光体としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ 、または $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ で表される化合物が用いられる。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、 $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化

合物である。ここで、Ba元素およびZn元素に対するMn元素の置換量Xは、上記青色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となることが好ましい。

【0065】青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成する2価のBa元素の一部が2価のEuあるいは2価のSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量Xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。また、前記2価のEuイオンと置換させる3価のEuイオンの置換量は、 $BaEu(+2)_{1-a}Eu(+3)_aMgAl_{10}O_{17}:Eu$ とすると、 $0.001 \leq a \leq 0.15$ の範囲となることが好ましい。すなわち0.1%~15%の範囲が好ましい。

【0066】蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの0.1~10wt%を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0067】本実施の形態において、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0068】■青色蛍光体

($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-X:1:10:X$ ($0.03 \leq X \leq 0.25$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

【0069】次に、水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定温度（ $100 \sim 300^\circ C$ ）、所定圧力（ $0.2 MPa \sim 10 MPa$ ）の下で水熱合成（12~20時間）を行う。

【0070】次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気中、所定温度、所定時間、例えば $1350^\circ C$ で2時間焼成し、次にこれを分級し、これを O_2 、 O_2-N_2 、あるいは O_3-N_2 中で、 $350^\circ C \sim 900^\circ C$ で焼成することにより、還元雰囲気

下で作製した青色蛍光体中の2価のEu（還元雰囲気下で作製した青色蛍光体のEuはほとんど2価）の一部を3価のEuで置換した所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。

【0071】また、 O_2 、 O_2-N_2 、あるいは O_3-N_2 中で焼成する時に、 Al_2O_3 や SiO_2 、 La_2O_3 等の酸化物や LaF_3 、 AlF_3 等のフッ化物をこれらの元素を含有する有機化合物、例えばアルコキシドやアセチルアセトンあるいは有機シランを用いて蛍光体表面に加水分解法（蛍光体粉とアルコール等の有機溶剤および有機化合物を混合して有機化合物を蛍光体表面で加水分解しその後アルコールあるいは有機溶剤を除去し焼成する方法）を用いて付着させれば、青色蛍光体の劣化特性はさらに改良される。なお、これらの酸化物やフッ化物のコーティング量は紫外線が通過する必要から必要最小限が望ましい。すなわち、 $0.1 \mu m$ 以下が望ましい。

【0072】また、水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さく（平均粒径： $0.05 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度）形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径/長軸径）が、例えば、0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

【0073】さらに、前記水和混合物を金あるいは白金の容器に入れずに、この水和混合物をイズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によって得られた青色蛍光体を用い、これを O_2 、 O_2-N_2 、あるいは O_3-N_2 中で焼成しても作製することができる。

【0074】($Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について) この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

【0075】原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_3$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、これを還元雰囲気下、例えば水素5%、窒素95%の雰囲気中、所定温度（ $1000^\circ C$ から $1600^\circ C$ ）で2時間焼成した後、空気分級機によって分級して青色蛍光体粉を作製し、その後 O_2 、 O_2-N_2 、あるいは O_3-N_2 中で焼成してEuの2価イオンの一部を3価のイオンで置換した青色蛍光体を得る。

【0076】なお、蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ba、Sr、Mg、Al、Eu等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシドやアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。また、 O_2 、 O_2-N_2 、あるいは O_3-N_2 中で焼成するときに、 Al_2O_3 、 SiO_2 、A

IF_3 、 La_2O_3 、 LaF_2 等を同時に金属アルコキシドやアセチルアセトンを用いた加水分解法によってコーティングすれば蛍光体の劣化特性はさらに改良される。

【0077】■緑色蛍光体

($\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料である硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸珪素 $\text{Si}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸マンガン $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ をモル比で $2-x:1:x$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$)となるように混合し、次にこの混合溶液をノズルから超音波を印加しながら 150°C に加熱した炉中に噴霧して緑色蛍光体を作製する。

【0078】($\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料である硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸マンガン $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ がモル比で $1-x:12:x$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$)となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0079】次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液(たとえばアンモニア水溶液)を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力、例えば温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2\text{M} \sim 10\text{MPa}$ の条件下で所定時間、例えば、 $2 \sim 20$ 時間水熱合成を行う。

【0080】その後、乾燥することにより、所望の $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度となり、その形状が球状となる。次に、この粉体を空気中で $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ でアニール処理した後、分級して、緑色の蛍光体とする。

【0081】■赤色蛍光体

($(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ について) 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3$ と水硝酸ガドリニウム $\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3$ を混合し、モル比が $1-x:2:x$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$)で Y と Gd の比は 65 対 35 となるように混合し、次にこれを空気中で $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

【0082】($\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ について) 混合液作製工程において、原料である硝酸イットリウム $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ を混合し、モル比が $2-x:x$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$)となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0083】次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を添加し、水和物を形成させる。

【0084】その後、水熱合成工程において、この水和

物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2\text{M} \sim 10\text{MPa}$ の条件下で、 $3 \sim 12$ 時間の水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ が得られる。

【0085】次にこの蛍光体を空気中で $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 、2時間のアニール処理の後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性の優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0086】なお、上述したPDP100の蛍光体層110R、110Gについては従来用いられてきた蛍光体で、蛍光体層110Bについては、蛍光体を構成する Eu の2価のイオンの一部を Eu の3価のイオンで置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の青色蛍光体は、本発明の青色蛍光体と比べて、各工程中の劣化が大きいため、3色同時に発光した場合の白色の色温度は低下する傾向があった。

【0087】そのため、プラズマディスプレイ装置においては、回路的に青色以外の蛍光体(赤、緑)のセルの輝度を下げることで白表示の色温度を改善していたが、本発明にかかる青色蛍光体を使用すれば、青色セルの輝度が高まり、またパネル作製工程における劣化も少ないため、他の色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となる。

【0088】すなわち、全ての色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となることから、全ての色のセルの輝度をフルに使用することができ、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、PDPの輝度を上げることができ。また、本発明に係る青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を構成する2価の Eu イオンを3価の Eu イオンで置換した青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。

【0089】このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度及び輝度劣化に優れたものが得られる。

【0090】

【実施例】本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を以下に説明する。

【0091】作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち(リピッチ $150 \mu\text{m}$ のHD-TV仕様)、誘電体ガラス層の厚みは $20 \mu\text{m}$ 、MgO保護層の厚みは $0.5 \mu\text{m}$ 、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は 0.08mm となるように作製し

た。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、表3に記載したような放電ガス圧で封入されている。

【0092】サンプル1~10のプラズマディスプレイ装置に用いる各青色蛍光体粒子には、蛍光体を構成する

* 2箇のEuイオンを3箇のEuイオンで置換した蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表1に示す。

【0093】

【表1】

材料番号	青色蛍光体 ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$)			赤色蛍光体 ($(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$)		緑色蛍光体 ($\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$)	
	Euの量 x, y	製造方法	2箇のEuを3箇のEuにす る方法	Eu2箇に対する Eu3箇の量	コーティング膜	Euの量 x	製造方法
1	$x=0.03$	水熱合成法	O_2 中 500℃10分酸化処理	0.001	Al_2O_3	$x=0.1$	固相反応法
2	$x=0.05$	固相反応法 (7777法)	O_2 中 600℃10分酸化処理	0.005	SiO_2	$x=0.02$	噴霧法
3	$x=0.1$	噴霧法	N_2-O_2 (10%)中 700℃60分酸化処理	0.03	La_2O_3	$x=0.05$	固相反応法
4	$x=0.2$	水熱合成法	N_2-O_2 (20%)中 900℃30分酸化処理	0.15	LaF_3	$x=0.1$	水熱合成法
青色蛍光体 ($\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$)							
5	$x=0.03$ $y=0.1$	固相反応法 (7777法)	N_2-O_2 (10%)中 350℃10分酸化処理	0.015	SiO_2	$x=0.01$	水熱合成法
6	$x=0.1$ $y=0.3$	水熱合成法	N_2-O_2 (10%)中 600℃10分酸化処理	0.05	AlF_3	$x=0.02$	噴霧法
7	$x=0.1$ $y=0.5$	噴霧法	N_2-O_2 (10%)中 700℃30分酸化処理	0.145	なし	$x=0.05$	固相反応法
8	$x=0.2$ $y=0.3$	固相反応法	N_2-O_2 (20%)中 700℃15分酸化処理	0.056	なし	$x=0.1$	水熱合成法
9	"	"	N_2-O_2 (30%)中 700℃15分酸化処理	0.002	なし	"	"
10	$x=0.1$ $y=0.5$	"	N_2-O_2 (10%)中 900℃10分酸化処理	0.051	なし	$x=0.01$	水熱合成法
11*	"	固相反応法	なし	なし	なし	"	"

* 資料番号11は比較例

【0094】サンプル1~4は、赤色蛍光体に $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ 、緑色蛍光体に $(\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x)$ 、青色蛍光体に $(\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x)$ を用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発光中心となるEu、Mnの置換比率、すなわちY、Ba元素に対するEuの置換比率、お

よびZn元素に対するMnの置換比率および2箇のEuイオンと置換する3箇のEuイオン量を表1のように変化させたものである。また、サンプル1~4の青色蛍光体はコーティングする元素を含有した金属アルコキシドあるいはアセチルアセトンを用いて加水分解法で酸化物あるいはフッ化物をコーティングしたものである。

【0095】サンプル5～10は、赤色蛍光体に $(Y_{2-x}O_3:Eu_x)$ 、緑色蛍光体に $(Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x)$ 、青色蛍光体に $(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$ を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法の条件および発光中心の置換比率および青色蛍光体を構成する2価のEuイオンと置換する3価のEuイオン量を表1のように変化させたものである。また、サンプル5～6は、加水分解法にて酸化物あるいはフッ化物をコーティングしたものである。

【0096】また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表1に示す各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。そのときの蛍光体インキの粘度(25℃)について測定した結果を、いずれも粘度が1500CP～3000CPの範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。

【0097】また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径0.1μm～3.0μm、最大粒径8μm以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

【0098】次に、比較サンプル11については、サンプル11の各色蛍光体粒子には、特に処理を行っていない従来の蛍光体粒子を用いた。

【0099】なお、表1のEuイオンの2価、3価の測定は、カソードルミネッセンス法で(加速電圧1KV)で測定した。

【0100】(実験1) 作製されたサンプル1～10および比較サンプル11について、背面パネル製造工程における蛍光体焼成工程(520℃、20分)において、各色の輝度がどう変化するかをモデル実験(各色の焼成前後の変化率、焼成前は粉体の焼成後はペーストを塗布、焼成後の輝度を測定)で行い輝度および輝度変化率を測定した。

【0101】(実験2) パネル製造工程におけるパネル張り合せ工程(封着工程450℃、20分)前後の各蛍光体の輝度変化(劣化)率を測定した。

【0102】(実験3) パネルを各色に点灯した時の輝度および輝度劣化変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧200V、周波数100kHzの放電維持パルスを100時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率($(\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}) / \text{印加前の輝度} \times 100$)を求めた。

【0103】また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあれば、ありとしている。また、パネルの輝度分布については白表示時の輝度を輝度計で測定して、その全面の分布を示した。

【0104】これら実験1～3の各色の輝度および輝度劣化変化率についての結果を表2に示す。

【0105】

【表2】

試料番号	背面パネル工程蛍光体焼成520℃による輝度劣化率(%)			パネル張り合せ工程封着時(450℃)における蛍光体の輝度劣化率(%)			200V、100kHzの放電維持パルス100時間印加後のパルスの輝度変化率(%)			アドレシ放電時のアドレシミスの有無	青色全面点燈時の輝度cd/m ²
	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色		
1	-0.1	-1.2	-4.9	-0.5	-2.6	-13.0	-1.5	-4.4	-14.5	なし	86.1
2	-0.2	-1.3	-4.0	-0.3	-2.4	-13.2	-1.3	-4.1	-14.2	"	85.7
3	-0.2	-1.4	-4.5	-0.4	-2.3	-12.9	-1.4	-4.0	-14.6	"	88
4	-0.2	-1.4	-4.7	-0.3	-2.2	-12.7	-1.0	-4.2	-14.1	"	85
5	-0.1	-1.5	-4.9	-0.2	-2.0	-12.9	-1.2	4.3	-14.8	"	87.9
6	-0.2	-1.2	-4.3	-0.3	-2.3	-12.6	-1.1	-4.1	-14.9	"	91
7	-0.4	-1.4	-4.5	-1.1	-2.4	-12.3	-2.4	-4.2	-14.7	"	86.9
8	-0.3	-1.2	-4.3	-1.5	-2.5	-12.5	-2.1	-4.3	-15.1	"	90.5
9	-0.4	-1.5	-4.1	-1.2	-2.1	-12.8	-2.5	-4.1	-15.6	"	92.3
10	-0.5	-1.3	-4.2	-1.4	-2.3	-13.0	-1.6	-4.1	-14.8	"	91.8
11*	-5.5	-1.5	-4.1	-21.5	-2.1	-13.2	-35	-4.1	-15.6	あり	45.8

*試料番号11は比較例

【0106】表2に示すように比較サンプル11において、青色蛍光体において2価のEu²⁺イオンを3価のEu³⁺イオンで置換していないサンプルでは、各工程における輝度劣化率が高い。特に、青色は蛍光体焼成工程で5.5%、封着工程で21.5%、200V、100kHzの加速寿命テストで35%の輝度低下が見られるのに対し、サンプル1～10については青色の変化率がすべて2.5%以下の値となっており、しかもアドレシミスもない。

【0107】これは、青色蛍光体を構成する2価のEu²⁺

イオンの一部を3価のEu³⁺イオンで置換することにより、青色蛍光体中の酸素欠陥（特にBa-O近傍の酸素欠陥）が大幅に減少したためである。このため、蛍光体焼成時のまわりの雰囲気による水あるいはパネル封着時のMgOや隔壁、封着フリット材および蛍光体から出た水が蛍光体の表面の欠陥層（Ba-O層近傍酸素欠陥）に吸着しなくなったためである。

【0108】（実験4）モデル実験として、青色蛍光体の2価のEu²⁺イオンの一部を3価のEu³⁺イオンで置換していない蛍光体を60℃90%の相対湿度中に10分間

21

放置した後、100℃で乾燥し、その後これらの蛍光体のTDS分析（昇温脱離ガス質量分析）の結果、水の物理吸着（100℃付近）及び化学吸着（300℃～500℃）のピークが置換処理をしたサンプル（サンプルN o. 1～10）と比較して12倍多い結果となった。

【0109】（実験5）上記実験1においては、本発明に係る青色蛍光体をPDPに用いていたが、同じく紫外線により励起されることにより発光する蛍光灯において、本発明を適用した青色蛍光体の2価のEuイオンの一部を3価のEuイオンで置換した蛍光体を用いた蛍光灯サンプルを作製した。

22

【0110】すなわち、公知の蛍光灯において、ガラス管内壁に形成される蛍光体層に、上記表1に示すサンプル7の条件下で作製した各色の蛍光体を混合したものを塗布することによって得られる蛍光体層を形成した蛍光灯サンプル12を作製した。比較例として、従来の固相反応で作製し、置換処理していないサンプル11（表1）の条件下で作製した各色蛍光体を混合したものを塗布して蛍光体層を形成した比較蛍光灯サンプル13も同様に作製した。その結果を表3に示す。

10 【0111】

【表3】

試料番号	蛍光体	輝度 (cd/m ²)	100V, 60Hz 5000時間後の輝度変化
12	試料番号7の蛍光体	6850	-0.41%
13'	試料番号11の蛍光体	6600	-14.6%

* 試料番号13は比較例

【0112】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明によれば、蛍光体層を構成する青色蛍光体の結晶中の2価のEuイオンの一部を3価Euイオンで置換したことにより、蛍光体層の各種工程での劣化を防止することができ、パネルやランプの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態によるPDPの前面ガラス基板を除いた平面図

【図2】同PDPの画像表示領域の構造の一部を断面で示す斜視図

【図3】本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置のブロック図

【図4】本発明の一実施の形態によるPDPの画像表示領域の構造を示す断面図

【図5】同PDPの蛍光体層を形成する際に用いるイン

キ塗布装置の概略構成図

20 【図6】本発明の一実施の形態による青色蛍光体の原子構造を示す概略図

【符号の説明】

100 PDP

101 前面ガラス基板

103 表示電極

104 表示スキャン電極

105 誘電体ガラス

106 MgO保護層

107 アドレス電極

30 108 誘電体ガラス層

109 隔壁

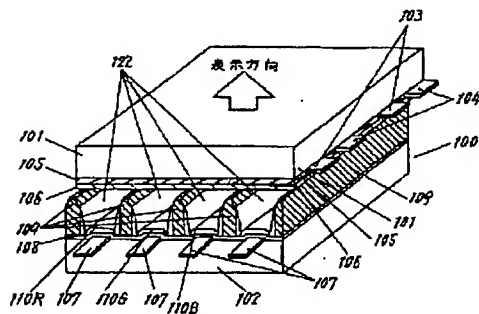
110R 蛍光体層（赤）

110G 蛍光体層（緑）

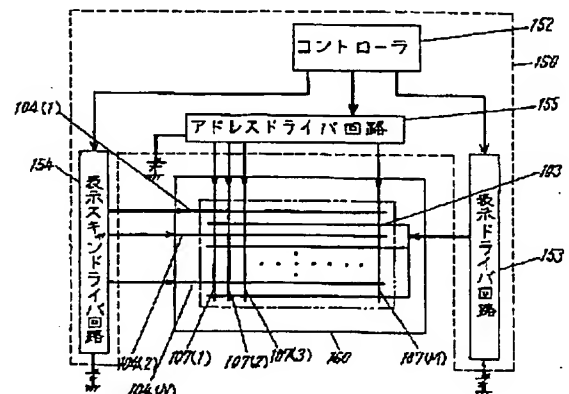
110B 蛍光体層（青）

122 放電空間

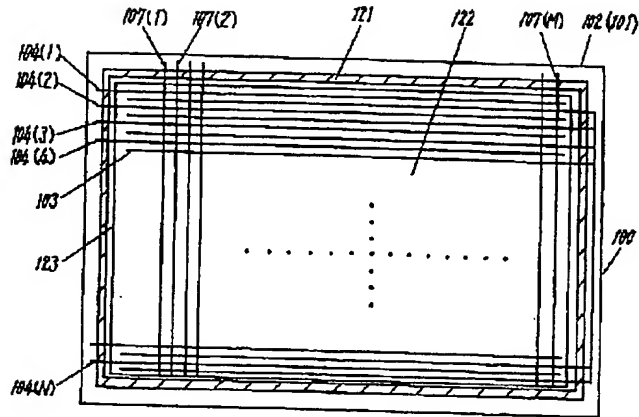
【図2】



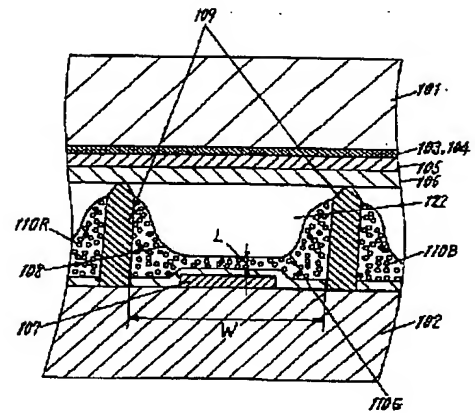
【図3】



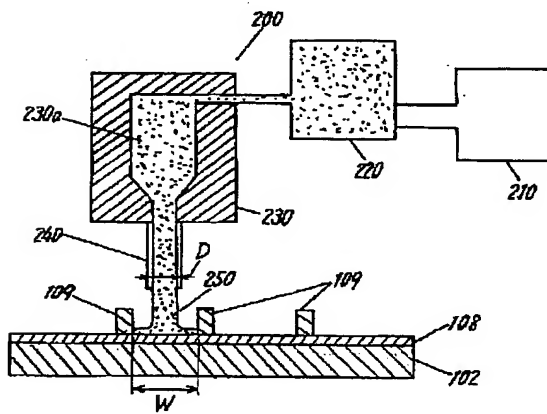
【図1】



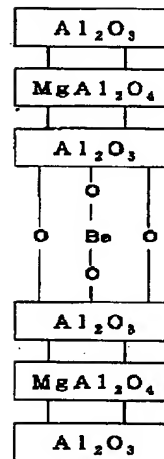
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き (0798) 11/11 11/11 11/11

(72)発明者 河村 浩幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 青木 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 日比野 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G076 AA02 AA18 AA30 AB02 AB11
AB13 BA14 BA38 BF01 CA40
4H001 CA04 CC04 CC08 CC11 CF02
XA08 XA12 XA13 XA38 XA56
YA63
5C040 FA01 GB03 GB14 GG07 MA10
MA26

THIS PAGE BLANK (USPTO)